

別紙様式第3号

No. 1

博士論文内容の要旨

専攻名.....物質工学

講座名.....分子工学

氏 名.....西村 文宏

1 論文題目（英文の場合は、和訳を付記すること）

.....フッ素含有新規ガラスおよびセラミックス材料の創製に関する研究

2 要 旨（和文 2,000 字程度又は英文 800 語程度にまとめること。）

.....酸化物イオンが 0.140nm のイオン半径を持つのに対し、フッ化物イオンのそれは 0.133nm であり酸化物イオンのそれに近い。また、フッ化物イオンを含むバイナリアニオン系ガラスが光学的に活性なイオン種を含む場合については、酸化物ガラスに比べて小さいフォノンエネルギーが期待できることや、フッ化物ガラスに比べて化学的、熱的に安定であることから、その光学特性に関する詳細な情報に興味が持たれている。中でも、酸化物イオンとフッ化物イオンはそのイオン半径がほとんど同じであるのに、カチオン種の安定化する価数に違いがあることがわかっており、ガラスに含まれるイオン種の配位構造の変化などを利用した機能性材料としての利用が期待されている。

.....本研究で示すような系では、アニオンバランスの制御により、酸化物的マトリックスからフッ化物的マトリックスまで、ガラスマトリックスの性質を連続的に変化させることで、酸化フッ化物ガラスの新材料の探索行なった。また、融液中での TbF_3 や AlF_3 の加水分解や昇華による成分の逸散、生成した HF と容器、炉材との反応による不純物混入の抑制により、精度よく組成制御を行いながらガラス形成を行うために、 AlF_3 の代わりに、網目修飾物質として、加水分解や昇華が起こりにくい BaF_2 を用いてきが、本研究では更に BaF_2 を 2 価の金属である Mg , Ca , Sr , Zn で置換することで新たな機能性の探索を行なうと同時に、網目修飾物質がガラスマトリックスに及ぼす影響について調査を行なった。

.....本研究では $\text{TbF}_3\text{-Tb}_4\text{O}_7\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ 系及び $\text{TbF}_3\text{-BaF}_2\text{-MF}_2\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ 系 ($\text{M} : \text{Mg}$, Ca , Sr , Zn) ガラスの構造評価や特性評価を行うことで機能性材料への応用の可能性について検討した。テルビウム含有酸化フッ化物ガラスの光学特性とガラスの組成の関係に

専攻名	物質工学	講座名	分子工学	氏名	西村 文宏
<p>ついて調査した。試料の作製には原料混合物を十分な乾燥の後白金製容器に充填し、アルゴン雰囲気で 1200°C まで昇温し、融解状態を 90 分間維持した後、窒素雰囲気中約 120°C / 秒の速度で冷却した。生成物のガラス化は、目視による透明性および DSC に T_g が表れること、XRD スペクトルに明確で鋭い回折ピークが出現しないことにより判定した。第 1 章では上記のように一般的なガラスおよび希土類含有酸化フッ化物ガラスの可能性について述べた。</p> <p>第 2 章では TbF₃-Tb₄O₇-BaF₂-AlF₃-GeO₂ 系のガラスについて TbF₃ と Tb₄O₇ を置換する形で試料の調整を行い、テルビウム含有酸化フッ化物ガラス中の酸素-フッ素の比率を変化させ、光学特性に及ぼす影響について調査を行なった。光学特性については、Tb³⁺ の 5D₄ → 7F₆ の遷移に対応する 544nm の蛍光に対して蛍光寿命の測定を行った。また、調査を行う上で、光学塩基性と言うパラメータを導入し異なる成分からなるガラス系を比較した。更に、ガラスについて XPS を用いてガラスの化学結合状態を分析し、その結果を基に酸化フッ化物ガラスのネットワーク構造を議論した。また、ピークシフトと光学塩基性についても検討を行なった。これらの結果から、アニオンバランスを変化させ、ガラスマトリクス中の酸素を増やすことで蛍光寿命を延ばせることを見出せた。</p> <p>第 3 章では TbF₃-BaF₂-MF₂-AlF₃-GeO₂ 系(M : Mg, Ca, Sr, Zn)ガラスのように組成を変化させ、それに伴う光学特性の変化を調査した。異なる組成のガラス系を比較することで希土類含有酸化フッ化物ガラス中で網目修飾物質の役割を担っている Ba 及び Mg, Ca, Sr, Zn が与える影響を調べた。これらの調査からガラスマトリクス中のガラス修飾物質にイオン半径のより小さな元素を用いることで、蛍光寿命を延ばせることがわかった。以上、第 2 章、第 3 章の結果より、一般に外部場の影響を受けにくいとされる fn-fn 遷移について、ガラスマトリクスを変化させることで蛍光寿命の制御が可能であることを示せた。</p> <p>第 4 章では TbF₃-Tb₄O₇-BaF₂-AlF₃-GeO₂ 系のガラスについて、AES を用いて組成及び化学結合状態を分析し、その結果をもとに酸化フッ化物ガラスのネットワーク構造を議論した。これまでにガラスに対して XRF や XPS による化学状態分析が試みられてきたが、XRF ではフッ素の信号強度が低いことや、XPS では絶縁体に対する分析ではチャージアップの問題があったが AES ではそれらの問題点を解決し、精度良く測定を行えた。以上の結果からガラスマトリクス中の元素の定量分析することに成功した。また、スペクトルを詳細に議論することでガラスマトリクス中での化学状態を知ることが出来た。</p> <p>第 4 章で述べた絶縁体固体化合物の状態分析に関する計測手法は、様々な材料に関する研究に応用できる。その例として、第 5 章では、酸化フッ化物の表面に対する測定として、F₂ ガスを用いてフッ素化された TiO₂ に対して行なった測定および解析の結果を記す。TiO₂ 粒子の分散安定性と光触媒活性を考慮した表面フッ素化処理を行なうには、TiO₂ の</p>					

専攻名	物質工学	講座名	分子工学	氏名	西村 文宏
<p>フッ素含有量を精密に制御する必要がある。XPS 測定はこれらの基礎となる極表面での価数変化についての表面フッ素処理条件と、表面の Ti の化学結合状態の関係性を明らかにすることができた。</p> <p>以上、各章の内容をまとめて、「フッ素含有新規ガラスおよびセラミックス材料の創製」として記す。</p>					
